

W1286-01

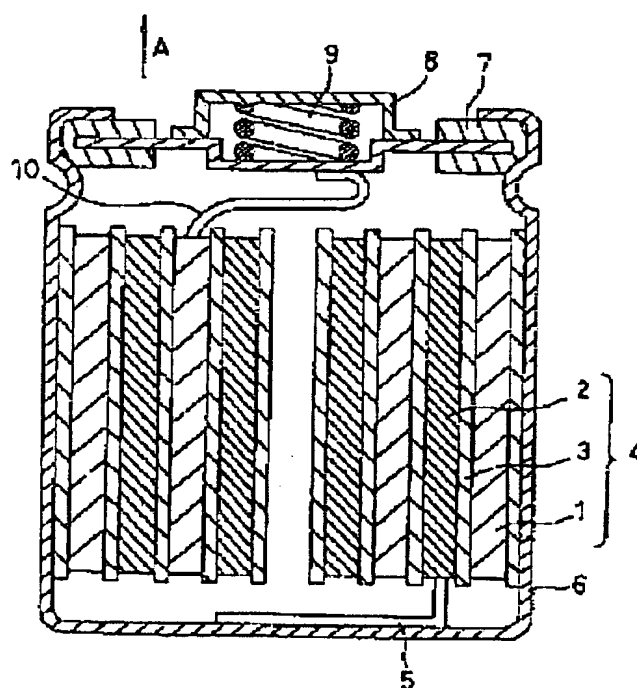
## METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY

Patent number: JP5242908  
Publication date: 1993-09-21  
Inventor: TAKIZAWA YOSHIHISA; others: 02  
Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD  
Classification:  
- international: H01M10/30; H01M4/24; H01M10/34  
- european:  
Application number: JP19920044026 19920228  
Priority number(s):

## Abstract of JP5242908

**PURPOSE:** To improve the performance of a sealed metal hydride storage battery by causing a hydrogen storage electrode as a negative electrode to consume more effectively oxygen gas generated at a positive electrode upon occurrence of overcharge.

**CONSTITUTION:** Regarding an increase in the consumption of oxygen gas in a hydrogen storage electrode as a negative electrode 2, pulverized fluoro-resin powder is provided as a water repellent material between the negative electrode 2 and a separator 3 in an electrode body comprising positive and negative electrodes 1 and 2, and the separator 3. In this case, the molecular weight of the powder is limited for preventing a harm due to fluoro-resin, and the water repellent features thereof are effectively utilized for battery performance.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-242908

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 M 10/30

Z

4/24

J 8520-4K

10/34

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-44026

(22)出願日

平成4年(1992)2月28日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 滝澤 佳久

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 上田 高士

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 金川 育生

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

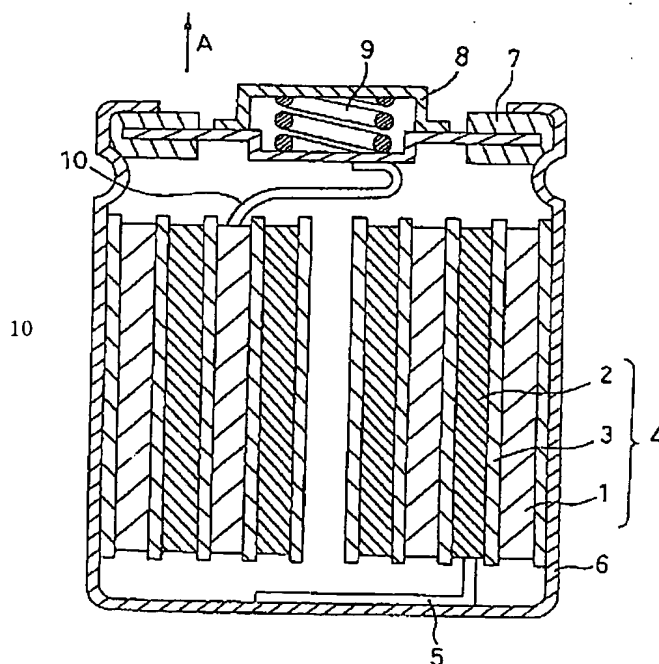
(74)代理人 弁理士 中島 司朗

(54)【発明の名称】 金属水素化物蓄電池

(57)【要約】

【目的】 密閉型金属水素化物蓄電池において、過充電時に正極より発生する酸素ガスを負極の水素吸蔵電極において、より効果的に消費させることによって、電池性能を向上させる。

【構成】 負極2の水素吸蔵電極における酸素ガス消費向上に関して、正負極1、2及びセパレータ3からなる電極体において、フッ素樹脂微粉末を撥水性を有する材料として負極2とセパレータ3の間に配し、その際、その分子量を制限することによって、フッ素樹脂の弊害を防止し、撥水性の特性を効果的に電池性能に生かそうとするものである。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金を主成分とする負極、アルカリ電解液が含浸されたパレータ、及び正極からなる金属水素化物蓄電池において、前記負極と前記セパレータとの間には分子量が 300 万以下に制限されたフッ素樹脂粉末が存在することを特徴とする金属水素化物蓄電池。

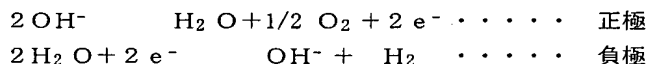
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素を吸蔵および放出することのできる水素吸蔵合金を負極材料として用いた金属水素化物蓄電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来からよく用いられている蓄電池としては、ニッケル-カドミウム蓄電池あるいは鉛蓄電池等が挙げられる。ところで、近年、これらの電池より軽量で且つ高容量で高エネルギー密度となる可能性があるということで、水素吸蔵合金を負極材料として用いた水素



そこで、特開平 2-291665 号公報に示されるように、負極表面に撥水性樹脂や水素ガスの分解反応に対して触媒活性を有する材料を有する部分を設け、負極内部に親水性樹脂を用いる方法が提案されている。

【0005】 この方法によれば以下のような理由により、電池内の圧力を低下させ、放電時の電圧低下を防ぐことができる。

① 撥水性樹脂を負極表面に用いることにより、負極表面の撥水性が向上する。これにより、負極表面と水素ガスとが接触しやすくなり、水素吸蔵反応が速やかに進行する。

【0006】 更に、水素ガス分解反応に対して触媒活性を有する材料の添加により、上記反応がさらに促進される。

② 極板内部に親水性樹脂を用いれば、電解液に対する濡れ性を向上させることができるので、電気化学的反應の有効面積が増大する。従って、充電電流が低下し、上記式に示された負極での水素ガス発生反応が抑制される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の提案における圧力低下の方法は、水素ガスに関するものであり、過充電時に正極から発生する酸素ガス消費反応の向上、およびガス消費反応が行なわれるガスと極板表面との接触する界面、およびガスと電解液の接触する界面の効果的な確保に関しては不十分なものであった。

【0008】 さらに、撥水性材料が膜となることによって、ガス消費反応や電気化学反応の反応界面が閉塞状態となり、酸素ガス消費反応、および電池性能の低下を引き起こすという問題があった。特に、フッ素樹脂を撥水

2

吸蔵電極を備えたニッケル-水素アルカリ蓄電池が注目されている。

【0003】 このアルカリ蓄電池の負極に用いる水素吸蔵電極は、一般に、特開昭 61-66366 号公報に示されるように、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンオキサイドなどの結着剤と水素吸蔵合金粉末とを混練してペーストを作製し、パンチングメタルやエキスパンドメタル等の芯体の両面に前記ペーストを塗着、乾燥して作製される。こうして作製された水素吸蔵電極は、ニッケル-カドミウム蓄電池に用いられる焼結式ニッケル正極との間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した状態で電池外装缶に収容されニッケル-水素アルカリ蓄電池が構成される。

【0004】 ここで、上記ニッケル-水素アルカリ蓄電池では、過充電時に正極、負極で次式に示すようにガス発生反応が起こり、電池内圧が上昇する。特に、急速充電においてはこの圧力上昇が顕著になる。

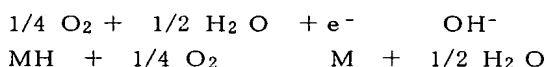
性材料として使用する場合フッ素樹脂が繊維化し、前記のような弊害が生じやすい。本発明は、上記問題点を鑑みて成されたものであり、密閉型金属水素化物蓄電池において、過充電時に正極より発生する酸素ガスを負極の水素吸蔵電極において、より効果的に消費させることによって、電池性能を向上させた密閉型金属水素化物蓄電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 水素吸蔵合金を主成分とする負極、アルカリ電解液含浸されたパレータ、アルカリ電解液、及び正極からなる金属水素化物蓄電池において、前記負極と前記セパレータとの間には分子量が 300 万以下に制限されたフッ素樹脂粉末が存在することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】 この種の電池では、正極から発生した酸素ガスは、次式に示す反応によって消費される。



上記反応を速やかに反応するためには酸素ガスと水素吸蔵合金からなる電極表面との界面、および酸素ガスと電解液との界面が存在する状態、即ち電極、電解液、酸素ガスが混在した 3 相界面を負極表面に存在させることが重要となる。

【0011】 ここで上記構成の如く、撥水性を有するフッ素樹脂を負極表面とセパレータとの間に配すれば、フッ素樹脂の撥水性により、酸素ガスが負極表面に移動し易くなり、かつ極板表面に存在しやすくなる。これにより、負極表面付近により細微に水素吸蔵合金表面、電解液、及び電池内部ガスが混在する 3 相界面が十分に形成

3

され、上記の式に示した反応による酸素ガスの消費が円滑に行なわれる。

【0012】尚、この場合撥水性樹脂として用いたフッ素樹脂材料の分子量を300万以下にすれば、フッ素樹脂の繊維化が防止されるので、フッ素樹脂が膜となり負極表面が閉塞状態になることが防止される。このような理由によって、酸素ガスの消費が一層円滑に行なわれることになる。

【0013】

【実施例】

【実施例1】図1は本発明の一例に係る円筒密閉型ニッケル-水素電池の断面図であり、焼結式ニッケルからなる正極1と、水素吸蔵合金粉末を有する負極2と、これら正負両極1、2間に介挿されたセパレータ3とからなる電極群4は渦巻状に捲回されている。この電極群4は負極端子兼用の外装缶6内に配置されており、この外装缶6と上記負極2とは負極用導電タブ5により接続されている。上記外装缶6の上開口にはパッキング7を介して封口体8が装着されており、この封口体8の内部には

コイルスプリング9が設けられている。このコイルスプリング9は電池内部の内圧が上昇したときに矢印A方向に押圧されて内部のガスが大気中に放出されるように構成されている。また、上記封口体8と前記正極1とは正極用導電タブ10にて接続されている。

【0014】ここで上記構造の円筒密閉型ニッケル-水素電池を、以下のようにして作製した。先ず初めに、水素吸蔵合金の原料金属として、市販のミッシュメタル(Mm、希土類元素の混合物)、ニッケル、コバルト、アルミニウム、マンガンが、元素比1.0:3.2:1.0:0.2:0.6となるように秤量した後、高周波誘導炉内で溶解、鋳造する。これにより、 $MmNi_{3.2}Co_{1.0}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ という組成の合金を得た。次いで、この金属塊を機械的に粉砕して平均粒径が $50\mu m$ の粉末を作製した。

【0015】更に、この粉末に対して1wt%のポリエチレンオキサイドと、分散媒としての水を前記合金に加えスラリーを作製し、パンチングメタルからなる導電性支持体表面に塗着した後、乾燥および加圧を行い負極2を得た。このようにして作製した負極2と焼結式ニッケル正極1とを、不織布からなるセパレータ3を介して捲回させ、その際に負極2とセパレータ3の間に分子量が20万のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を $0.005mg/cm^2$ の割合で配し、渦巻状の電極群4を作製した。この渦巻状の電極群4を外装管内に挿入し、30重量%の水酸化カリウム水溶液を電解液として注液した後、封口して公称容量1000mAhの円筒密閉型ニッケル-水素電池を作製した。

4

【0016】このようにして作製した電池を、以下(A<sub>1</sub>)電池と称する。

【実施例2、3】PTFEの添加量がそれぞれ0.05、 $0.5mg/cm^2$ となるように配する以外は、上記実施例1と同様に電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下それぞれ(A<sub>2</sub>)電池、(A<sub>3</sub>)電池と称する。

【実施例4~6】分子量が20万のPTFEに代えて、分子量が300万のPTFEを用い、その添加量がそれぞれ0.005、0.05、 $0.5mg/cm^2$ となるように配する以外は、上記実施例1と同様に電池を作製した。

【0017】このようにして作製した電池を、以下それぞれ(A<sub>4</sub>)~(A<sub>6</sub>)電池と称する。

【実施例7】PTFEに代えて、分子量20万のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)を用い、その添加量が $0.05mg/cm^2$ となるように配した以外は、上記実施例1と同様に電池を作製した。

【0018】このようにして作製した電池を、以下(A<sub>7</sub>)電池と称する。

【比較例1~3】分子量が20万のPTFEに代えて、分子量が1000万のPTFEを用い、その添加量がそれぞれ0.005、0.05、 $0.5mg/cm^2$ となるように配する以外は上記実施例1と同様に円筒密閉型ニッケル-水素電池を作製した。

【0019】このようにして作製した電池を、以下それぞれ(X<sub>1</sub>)~(X<sub>3</sub>)電池と称する。

【比較例4】セパレータと負極の間に何も配さない以外は、上記実施例1と同様に円筒密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0020】このようにして作製した電池を、以下(X<sub>4</sub>)電池と称する。

【実験1】本発明の(A<sub>1</sub>)~(A<sub>7</sub>)電池と比較例の(X<sub>1</sub>)~(X<sub>4</sub>)電池を用いて充電時の電池内部の圧力を測定したのでその結果を表1に示す。尚、内部圧は、0.1Cの充放電を3回繰り返すことによって活性化した後、電池外装缶の底部に孔を設け、この孔部に内圧測定用の圧力センサーを取付けることにより測定をした。

【0021】更に、この電池を1000mAの電流で充電を行い、電池電圧がピーク値に達したのち、このピーク値から10mV低下した時点で充電を停止させ、この間の電池内部圧力を測定した。

【0022】

【表1】

電池	フッ素樹脂			内部圧力 (kg/cm)
	種類	分子量	添加量 (mg/cm <sup>2</sup> )	
A <sub>1</sub>	PTFE	20 万	0.005	5.8
A <sub>2</sub>	PTFE	20 万	0.05	5.9
A <sub>3</sub>	PTFE	20 万	0.5	6.1
A <sub>4</sub>	PTFE	300 万	0.005	8.0
A <sub>5</sub>	PTFE	300 万	0.05	7.5
A <sub>6</sub>	PTFE	300 万	0.5	6.9
A <sub>7</sub>	FEP	20 万	0.05	5.7
X <sub>1</sub>	PTFE	1000 万	0.005	9.8
X <sub>2</sub>	PTFE	1000 万	0.05	12.5
X <sub>3</sub>	PTFE	1000 万	0.5	18.0
X <sub>4</sub>	—	—	—	10.0

【0023】表1から明らかなように、本発明の（A<sub>1</sub>）～（A<sub>7</sub>）電池は比較例（X<sub>1</sub>）～（X<sub>4</sub>）電池と比べて、電池の内部圧の上昇が抑制されていることが認められる。特に、本発明の（A<sub>1</sub>）～（A<sub>7</sub>）電池が、分子量1000万のPTFEを用いて作製した（X<sub>1</sub>）～（X<sub>3</sub>）電池と比較して圧力上昇の抑制効果が優

れているのは、以下の理由による。

【0024】即ち、本発明の（A<sub>1</sub>）～（A<sub>7</sub>）電池では、低分子量のフッ素樹脂を撥水性を有する材料として使用しているので、フッ素樹脂が繊維化するのを抑制でき、水素吸蔵電極表面が閉塞状態になることが防止される。この結果、水素吸蔵合金表面付近に、より微細に水

7

素吸蔵合金表面、電解液、および電池内部ガスの3相界面を形成することができるためであると考えられる。

【0025】上記の結果から、フッ素樹脂の繊維化による弊害を防ぎ、フッ素樹脂の撥水性の特性を生かすためには、その分子量を300万以下にする必要があることが分かった。

〔実験2〕本発明の(A<sub>1</sub>)～(A<sub>7</sub>)電池と比較例の(X<sub>1</sub>)～(X<sub>4</sub>)電池を用いて電池のサイクル寿命を測定したので、その結果を表2に示す。

【0026】尚、測定時のサイクル条件は、各電池を500mAの電流で2.5時間充電した後、500mAの電流で放電し、電池電圧が1.0Vに達した時点で放電を終了するというものである。そして、電池放電容量が初期容量の50%になったサイクル数をサイクル寿命とした。

【0027】

【表2】

8

電池	フッ素樹脂			サイクル 寿命 (回)
	種類	分子量	添加量 (mg/cm <sup>2</sup> )	
A <sub>1</sub>	PTFE	20万	0.005	650
A <sub>2</sub>	PTFE	20万	0.05	650
A <sub>3</sub>	PTFE	20万	0.5	600
A <sub>4</sub>	PTFE	300万	0.005	450
A <sub>5</sub>	PTFE	300万	0.05	500
A <sub>6</sub>	PTFE	300万	0.5	550
A <sub>7</sub>	FEP	20万	0.05	650
X <sub>1</sub>	PTFE	1000万	0.005	300
X <sub>2</sub>	PTFE	1000万	0.05	250
X <sub>3</sub>	PTFE	1000万	0.5	100
X <sub>4</sub>	—	—	—	300

【0028】表2から明らかなように、本発明の電池は比較例の電池に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。これは上記実験1の結果のように、酸素ガス消費速度の向上によって、水素吸蔵合金の酸化劣化が防止されサイクル寿命が延長されたものと考えられる。

【0029】

【発明の効果】上記に説明したように、負極とセパレータとの間に配されたフッ素樹脂の撥水性により、負極表面において、酸素ガス、電極、電解質が混在した3相界面を形成しやすくなる。更に、低分子量のフッ素樹脂を用いることによりフッ素樹脂の繊維化を防ぐことができ

9

【0030】以上のことにより、負極の酸素ガス消費能力が向上し、電池特性の向上を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

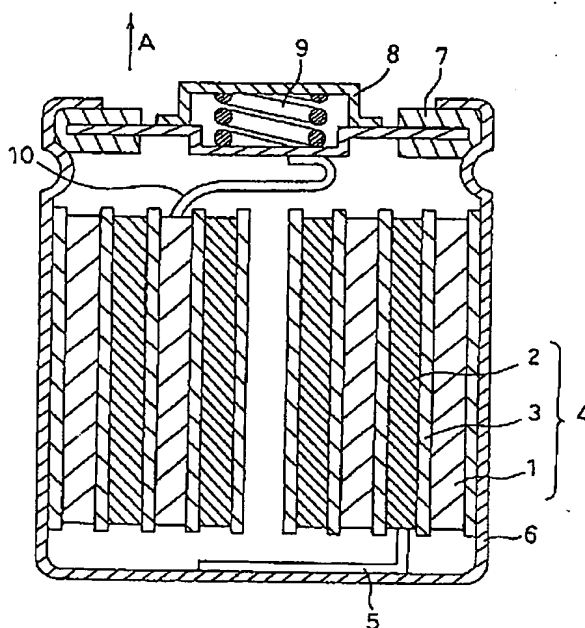
【図1】本発明の一例に係る円筒密閉型ニッケル－水素

電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年11月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】更に、水素ガス分解反応に対して触媒活性

を有する材料の添加により、上記反応がさらに促進される。

② 極板内部に親水性樹脂を用いれば、電解液に対する濡れ性を向上させることができるので、電気化学的反應の有効面積が増大する。従って、充電電流密度が低下し、水素の吸蔵効率が高くなることによって、上記式に示された負極での水素ガス発生反應が抑制される。